

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003099

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-062073  
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    3 月    5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 6 2 0 7 3  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 6 2 0 7 3

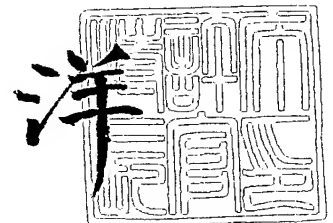
出 願 人  
Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所  
独立行政法人科学技術振興機構

2 0 0 5 年    4 月    7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 04JST07  
【提出日】 平成16年 3月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 43/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
                    つくばセンター内  
    【氏名】 十倉 好紀  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
                    つくばセンター内  
    【氏名】 川崎 雅司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所  
                    つくばセンター内  
    【氏名】 山田 浩之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市稲毛区長沼町189-10  
    【氏名】 金子 良夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301021533  
    【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所  
    【代表者】 吉川 弘之  
【特許出願人】  
    【識別番号】 396020800  
    【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
    【代表者】 沖村 憲樹  
【代理人】  
    【識別番号】 100089635  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 清水 守  
    【電話番号】 03-3219-5691  
    【ファクシミリ番号】 03-3219-5693  
【持分の割合】 50/100  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 012128  
    【納付金額】 10,500円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0013088

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

$A_{1-x} B_x M_{1-y} M' y O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) で、A として Ca, Sr, Ba などのアルカリ土類元素もしくは La などの希土類元素、Y, Bi, Pb からなる元素、B として A 以外の Ca, Sr, Ba などのアルカリ土類元素もしくは La などの希土類元素、Y, Bi, Pb からなる元素、M として Mn, Fe, Co, Ni, Cu などの遷移金属元素、M' として M 以外の Mn, Fe, Co, Ni, Cu などの遷移金属元素を用いた強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料からなる電極と、これと異なる成分比  $y \neq y'$  からなる  $A_{1-x'} B_{x'} M_{1-y'} M' y' O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 < y' \leq 1$ 、 $y \neq y'$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) を用いた強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料からなる電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載のトンネルジャンクション素子において、前記二つの電極のうち何れか一方の電極が  $A_{1-x} B_x Mn O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) で、A として Ca, Sr, Ba などのアルカリ土類元素もしくは La などの希土類元素、Y, Bi, Pb からなる元素、B として A 以外の Ca, Sr, Ba などのアルカリ土類元素もしくは La などの希土類元素、Y, Bi, Pb からなる元素を用いた強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料からなる電極と、他方の電極が、これと異なる  $A_{1-x'} B_{x'} Mn_{1-y'} Ru y' O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 < y' \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) を用いた強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料からなる電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 3】

請求項 2 記載のトンネルジャンクション素子において、前記二つの電極のうち何れか一方の電極が  $La_{1-x} Sr_x Mn O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) とした強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料からなる電極と、他方の電極が  $La_{1-x'} Sr_{x'} Mn_{1-y} Ru y O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) とした強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 4】

請求項 3 記載のトンネルジャンクション素子において、前記電極が  $La_{1-x} Sr_x Mn O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) を用いた強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料からなる電極で素子を支持する基板側に形成された電極と、これと異なる  $La_{1-x'} Sr_{x'} Mn_{1-y} Ru y O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) を用いた強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性固体材料からなる電極は電氣的絶縁層を介して、 $La_{1-x} Sr_x Mn O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) 導電性電極材料の上部に配置された構造をもつトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 5】

請求項 1 から 4 の何れか一項記載のトンネルジャンクション素子において、前記電氣的絶縁層は、 $A_{1-x} B_x M_{1-y} M' y O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) で、A として Ca, Sr, Ba などのアルカリ土類元素もしくは La などの希土類元素、Y, Bi, Pb からなる元素、B として A 以外の Ca, Sr, Ba などのアルカリ土類元素もしくは La などの希土類元素、Y, Bi, Pb からなる元素、M として Mn, Fe, Co, Ni, Cu などの遷移金属元素、M' として M 以外の Mn, Fe, Co, Ni, Cu などの遷移金属元素を用いた電氣的絶縁層であるトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 6】

請求項 1 から 4 の何れか一項記載のトンネルジャンクション素子において、前記電氣的絶縁層は、 $SrTiO_{3-\delta}$  ( $\delta$  は酸素欠損量) であるトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 の何れか一項記載のトンネルジャンクション素子において、前記電極を構成する前記強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層を構成する固体材料の少なくとも一つはパルスレーザー堆積法にて製造されたトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 8】

請求項 7 記載のトンネルジャンクション素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）固体材料を強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）の格子定数が  $3.82 \text{ \AA}$  から  $3.87 \text{ \AA}$  を示す材料で製造されたトンネルジャンクション素子。

## 【請求項 9】

請求項 7 記載のトンネルジャンクション素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）固体材料を強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、基板温度が  $750^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  で酸素雰囲気圧力を  $133 \text{ mPa}$ （ $1 \text{ Torr}$ ）から  $13.3 \text{ Pa}$ （ $100 \text{ mTorr}$ ）の製造条件で製造されたトンネルジャンクション素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】トンネルジャンクション素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、トンネルジャンクション素子に係り、磁化によって記憶された情報を読み出すのに必要な磁気ヘッドに利用される。またさらにこの技術は磁気メモリ素子に展開するであろうTMR (tunnel magnetoresistive) 素子に関する技術に応用できる。

【背景技術】

【0002】

膨大な画像処理等情報のストレージデバイスに対する要求は止まる事を知らない。磁気記録を応用したハードディスクドライブ(HDD)は、大容量、不揮発、低価格という特徴を備え、ストレージデバイスとして中核的な位置を占めている。最近ではPCに加えて、ビデオレコーダなどのAV機器やカーナビゲーションなどへの応用が広がり、その市場はさらに広がろうとしている。このような市場はメモリサイズに関して限りない微小化を要求している。現在の予測では、2004年には100Gbpsのメモリ容量を磁性材料サイズ30nm(300Å)で、2010年には1000Gbpsのメモリ容量を磁性材料サイズ10nm(100Å)程度で実現できると言われている。

【0003】

このような記憶を担う磁性材料の微細化、高密度化に対応するために、再生ヘッド、もしくは磁気センサーの感度の向上も必須である。この感度はMR (magnetoresistive) 比として表現される。再生ヘッドの微小化はこれを構成するセンサー素子のMR比の向上によって実現されてきた。

【0004】

このMR比に関しては、1994年頃からMR比が4%であるGMR (giant magnetoresistive) 素子が開発され、実用化されつつある(下記特許文献1)。また、現在ではMR比10%程度のものが登場しつつある。しかし、100Gビット/ (インチ)<sup>2</sup>以上の記憶密度になると現在のGMR素子のMR比では足りず、10から数10%レベルのMR比が必要となる。

【0005】

そこで、2000年に、開発段階でMR比が10%以上のTMR (tunnel magnetoresistive) 素子が登場し、このTMR素子により、従来のGMR素子で難しかったより高いMR比が実現できることが示された(下記非特許文献1)。

【0006】

TMR素子は、磁気センサーとしての応用だけでなく、磁気メモリとしての応用展開も可能である。すでにIBMが2004年に256Mbit-MRAMを市場に投入するための共同開発計画を発表した事もあり、さらに重要性を帯び始めている。

【特許文献1】特開2000-11330号公報

【非特許文献1】Ohashi et al, NEC "Low Resistance Tunnel Magnetoresistive Head", IEEE Transaction on Magnetics, Vol. 36, No. 5, pp. 2549-2553, 2000

【非特許文献2】M. Bowen et al. Appl. Phys. 82 (2003) 233

【非特許文献3】M. Kawasaki, Y. Tokura et al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) L369-L372

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

TMR素子は、強磁性(フェリ磁性を含む)トンネル接合(ジャンクション)における

スピン分極トンネル磁気抵抗効果を利用する素子である。強磁性（フェリ磁性を含む）トンネル接合は、鉄などの遷移金属を強磁性（フェリ磁性を含む）金属層とし、これに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの十分に薄い絶縁体膜を挟み込んだサンドイッチ構造をしている。TMRの基本的な物理現象は上下の強磁性（フェリ磁性を含む）層のスピン向きによって、伝導電子が絶縁層の障壁をトンネルできる確率に変化することに起因している。TMR素子を構成する強磁性（フェリ磁性を含む）金属層にペロブスカイト型酸化物を使用すると、通常の遷移金属を使ったものよりさらに大きなMR比が得られることが示されている（上記非特許文献2）。この素子のMR比は、実に4 Kにおいて1800%を超える。このようなTMR素子をCMR (colossal magnetoresistive) 素子と呼ぶ。

#### 【0008】

ペロブスカイト型酸化物を強磁性（フェリ磁性を含む）金属層に使用したCMR素子においては、従来のTMR素子特性を大きく凌駕する特性が期待できるが、実用上問題となる課題としてスピン保持力を制御する困難性がある。

#### 【0009】

本発明は、上記状況に鑑みて、室温下においても、スピン保持力を制御できる素子を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

CMR素子の実用化にあたって、上部強磁性電極と下部強磁性電極のスピン保持力差をつける必要がある。その理由を図1, 2を用いて説明する。下部強磁性電極のスピン向き及びこのときの磁化ヒステリシス曲線を実線で、上部強磁性電極のスピン向き及びヒステリシス曲線を破線で示す。

#### 【0011】

今、外部磁場が左向き（磁場がマイナス方向）で上下強磁性電極のスピンが左に向く十分強い磁場からスタートする〔(1)の状態〕。外部磁場を減少させゼロを横切り、右向き磁場に印加し出すと  $H_{c1}$  の低い強度の外部磁場で下部強磁性電極のスピンは右向きに反転する。この  $H_{c1}$  の外部磁場強度を下部強磁性電極のスピン保持力の強さと定義する。この  $H_{c1}$  が小さいと、小さい磁場でスピンの向きを反転することができる。上部強磁性電極のスピン保持力を  $H_{c2}$  とすると、外部磁場  $H$  が  $H_{c2} > H > H_{c1}$  においては〔(2)の状態〕、下部強磁性電極のスピンは右に向くが、上部強磁性電極は左に向いたままである。(2)のスピン状態でのTMR素子の抵抗値は(1)の状態に対して大きくなる。さらに右向きの外部磁場強度が大きくなり、 $H > H_{c2}$  となる〔(3)の状態〕と、上部強磁性電極のスピン向きは右向きに反転し、上下のスピン向きは平行となり素子の抵抗値は小さくなる。さらに(4)、(5)、(6)の状態を通過し、(1)の状態に戻る。このときの抵抗変化を図2に示した。外部磁場  $H$  が  $H_{c2} > H > H_{c1}$  において〔(2)の状態〕、もしくは外部磁場が負の場合の(5)において、TMR素子の抵抗値は大きくなる。

#### 【0012】

図3に、TMR素子と記憶媒体との関係を示した。TMR素子は記憶媒体の近接した位置に配置され、記憶媒体に埋め込まれたスピンドメインから発生する漏れ磁場を読み取る。この漏れ磁場をTMR素子に対する外部磁場として、その外部磁場の変化を抵抗値の変化として読み取るわけである。こうして、記憶媒体に埋め込まれた0, 1情報をTMR素子の両電極間の抵抗変化として読み取る。図3に示した例の場合0 $\leftrightarrow$ 1へのデータに対応する外部磁場の変化を読み取る。この場合、 $H_{c2}$ 、 $H_{c1}$ の値の差が小さい場合、すなわち上下強磁性電極の保持力差が小さい場合、抵抗値のバラツキが発生し、ひいては動作しなくなる。 $H_{c2}$ が大きすぎても外部磁場に対する感度が低くなる。この場合、記憶媒体材料の磁化の強さや、記憶媒体からの距離でセンサー位置での漏れ磁場が決まるので、これらの条件下で適切な  $H_{c2}$  を選択、制御できることが解決すべき必須の課題となる。

#### 【0013】

上下強磁性電極にペロブスカイト型強磁性（フェリ磁性を含む）導電性酸化物材料を用いた場合、この保持力を制御することが実用上の大きな課題の一つであった。この保持力を制御する一つの方法は、図4（a）に示すように、強磁性電極の形状を制御して磁気異方性を与える方法である。下部強磁性電極構造を凸形状にすることによって、上部強磁性電極より高い外部磁場でのスピン保持力を得ている（上記非特許文献3）。しかし、実用化にあたっては、上下の強磁性電極の保持力差がきちんと制御される必要がある。すなわち、情報を記憶したスピンドメインの磁化強度は、その構成する材料によっても異なるし、センサーの感じるドメインからの漏れ磁場強度は、スピンドメインとセンサーとの配置関係にも強く依存することになるから、二つの電極の保持力を制御することは実用上大変重要な課題となる。上記従来例のような形状効果を利用したストレスなどの制御方法では、両電極の保持力差は実用に供するほど大きくない。また、外部環境（製造プロセスや素子の保護膜などからのストレス）に大きく依存し、磁気センサー素子の抵抗特性の不安定要因を引き起こすため、解決すべき大きな課題となる。

#### 【0014】

本願発明者らは、上下強磁性電極の保持力を制御するために、複数の遷移金属元素からなるペロブスカイト型強磁性（フェリ磁性を含む）導電性酸化物で、それぞれ異なる組成の材料を用いればよいことを発明した（請求項1）。また、一つの電極がMn遷移金属元素からなるペロブスカイト型強磁性（フェリ磁性を含む）導電性酸化物であって、他方の電極がMnとRu遷移金属元素からなるペロブスカイト型強磁性（フェリ磁性を含む）導電性酸化物であってもよい（請求項2）。素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料を $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）とした電極と、他方の強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料を $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）とした電極と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層とからなる構造をもつ素子であってもよい（請求項3）。前記素子を構成する電極が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）を用いた強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料からなる電極で素子を支持する基板側に形成された電極と、これと異なる $\text{La}_{1-x'}\text{Sr}_{x'}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）を用いた強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料からなる電極は、電氣的絶縁層を介して、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）導電性電極材料の上部に配置された構造をもつ素子であってもよい（請求項4）。前記の電氣的絶縁層は、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M'としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いた電氣的絶縁層である素子である（請求項5）。また、前記の電氣的絶縁層は、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ （ $\delta$ は酸素欠損量）である素子であってもよい（請求項6）。上記の何れか一項記載の素子において、電極を構成する前記強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層を構成する固体材料の少なくとも一つはパルスレーザー堆積法にて製造された素子であってもよい（請求項7）。前記のパルスレーザー堆積法にて製造された素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）固体材料を強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）の格子定数が3.82オングストロームから3.87オングストロームを示す材料で製造された素子である（請求項8）。前記のパルスレーザー堆積法にて製造された素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$ は酸素欠損量）固体材料を強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用



いて製造する場合、基板温度が750℃から900℃で酸素雰囲気圧力を133mPa (1mTorr) から13.3Pa (100mTorr) の製造条件で製造された素子である(請求項9)。

#### 【発明の効果】

##### 【0015】

本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

##### 【0016】

本発明によれば、CMR素子の課題である制御された保持力を示す磁気センサーを提供することができる。これを用いれば、100Gビット/(インチ)<sup>2</sup> もしくは1000Gビット/(インチ)<sup>2</sup> の記録密度に対応できる磁気ヘッドを供給することができる。また、DRAM、FeRAMと肩を並べる磁気メモリの構成素子としての特性を示すCMR素子を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0017】

$A_{1-x} B_x M_{1-y} M'_{y'} O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M'としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、これと異なる成分比  $y \neq y'$  からなる  $A_{1-x'} B_{x'} M_{1-y'} M'_{y'} O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 < y' \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、これらの電極に挟まれた電気的絶縁層とからなる構造を有する。

#### 【実施例】

##### 【0018】

図5は本発明にかかるトンネルジャンクション素子の断面模式図である。この図において、1は下部金属、2は  $A_{1-x} B_x M_{1-y} M'_{y'} O_{3-\delta}$  型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極、3は  $A_{1-x} B_x M_{1-y} M'_{y'} O_{3-\delta}$  型酸化物電気的絶縁層、4は  $A_{1-x} B_x M_{1-y'} M'_{y'} O_{3-\delta}$  ( $y \neq y'$ ) 型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極、5は上部金属である。

##### 【0019】

すなわち、素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の電極は  $A_{1-x} B_x M_{1-y} M'_{y'} O_{3-\delta}$  型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極、他方の電極は  $A_{1-x'} B_{x'} M_{1-y'} M'_{y'} O_{3-\delta}$  ( $y \neq y'$ ) 型酸化物強磁性(フェリ磁性を含む)導電性電極を有する。

##### 【0020】

ここで、上記素子において、素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の電極は  $A_{1-x} B_x M_n O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極で、他方の電極は、これと異なる  $A_{1-x'} B_{x'} M_{n-y'} R_{uy'} O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 < y' \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) を用いた強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極を有する。

##### 【0021】

また、上記素子において、素子を構成する二つの電極のうち何れか一方の電極は  $La_{1-x} Sr_x Mn O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) とした強磁性(フェリ磁性を含む)導電性固体材料からなる電極と、他方の電極は  $La_{1-x'} Sr_{x'} Mn_{1-y} Ru_y O_{3-\delta}$  型酸化物 ( $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量) を

用いた強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料からなる電極を有する。

【0022】

また、上記素子において、素子を構成する電極が  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）を用いた強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料からなる電極で素子を支持する基板側に形成された電極と、これと異なる  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{x'}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x' \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）を用いた強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料からなる電極は電氣的絶縁層を介して、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）導電性電極材料の上部に配置された構造を有する。

【0023】

また、上記素子において、電氣的絶縁層は、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）で、AとしてCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、BとしてA以外のCa, Sr, Baなどのアルカリ土類元素もしくはLaなどの希土類元素、Y, Bi, Pbからなる元素、MとしてMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素、M'としてM以外のMn, Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属元素を用いる。

【0024】

また、上記素子において、電氣的絶縁層は、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ （ $\delta$  は酸素欠損量）である。

【0025】

また、上記素子において、電極を構成する前記強磁性（フェリ磁性を含む）導電性固体材料と、これらの電極に挟まれた電氣的絶縁層を構成する固体材料の少なくとも一つはパルスレーザー堆積法にて製造するようにした。

【0026】

また、上記素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）固体材料を強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）の格子定数が3.82オングストロームから3.87オングストロームを示す材料で製造するようにした。

【0027】

また、上記素子において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  型酸化物（ $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq x$ 、 $\delta$  は酸素欠損量）固体材料を強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極としてパルスレーザー堆積法を用いて製造する場合、基板温度が750℃から900℃で酸素雰囲気圧力を133mPa（1mTorr）から13.3Pa（100mTorr）の製造条件で製造された素子。

【0028】

図6は本発明の具体例を示すトンネルジャンクション素子の断面図である。

【0029】

この図において、11は下部金属、12は下部強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極の強磁性金属材料  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 、13は  $\text{SrTiO}_3$ （電氣的絶縁層）、14は上部強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極の強磁性金属材料  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、15は上部金属である。

【0030】

これらの強磁性金属材料12、14、電氣的絶縁層13はパルスレーザー堆積法で積層した。

【0031】

図7はパルスレーザー堆積法による図6に示すトンネルジャンクション素子の製造方法を示す図である。

【0032】

この図に示すように、まず、下部電極上にパルスレーザー堆積法により、導電性電極の強磁性金属材料  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) を形成する (ステップS1)。次に、その上にパルスレーザー堆積法により、 $\text{SrTiO}_3$  (電氣的絶縁層) を積層する (ステップS2)。次に、その上にパルスレーザー堆積法により、導電性電極の強磁性金属材料  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO) を積層する。最後に、その上に上部電極を形成する (ステップS3)。

#### 【0033】

このとき  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) の磁化の温度依存性を図8に示した。スピンの保持力 ( $H_{c1}$ ) は、図8(b)に示すように10エルステッド以下であった。図8に、パルスレーザー堆積法による  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO) の製造条件の基板の温度、酸素分圧を変化させた場合の磁化の温度依存性と磁化ヒステリシス曲線を図8(a)に示した。それらの製造条件は(1)850℃、133mPa (1mTorr)、(2)840℃、6.650Pa (50mTorr)、(3)790℃、6.650Pa (50mTorr) の場合である。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO) の磁化の温度依存性とスピン保持力はその製造条件に強く依存することがわかる。このときのレーザー照射をするターゲット試料はRu濃度  $y=0.05$  である  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO) である。これらのスピンの保持力の変化は、素子に成膜された  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO) の格子定数によって記述できることを図8に示した。すなわち、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO) のスピンの保持力は、図9に示すように、その格子定数を適切に選べば制御できる。その格子定数は、製造条件であるレーザー照射ターゲット材料である  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSMRO) であるRu濃度や、基板温度、酸素分圧を適切に決めて製造すればよい。この場合、基板温度は750℃から900℃、酸素分圧は133mPa (1mTorr) から13.3Pa (100mTorr) の範囲である。

#### 【0034】

本発明によれば、上下強磁性電極の保持力差を制御できる。この結果、記憶媒体材料の磁化の強さや、記憶媒体からの距離にセンサー位置での漏れ磁場に相応して、適切なスピンの保持力を制御できる。

#### 【0035】

本発明によれば、新CMR素子は、スピン保持力が制御され、安定的に動作する磁気センサーとして動作することが可能となる。このことにより、100Gビット、テラビット領域の巨大な磁気メモリデバイスを提供する事が可能になり、今後の巨大情報量を扱う情報通信を担うにふさわしい巨大メモリを提供することが可能となる。また、この発明に基づく新CMR素子は磁気センサーへの応用にとどまらない。この新CMR素子は、現在急速に開発されようとしている磁気メモリ素子に应用展開することが可能である。また、強磁性 (フェリ磁性を含む) 導電性電極材料のスピンの向きが反並行状態に保持した場合、酸化膜を通過するトンネル電流の劇的な低減に寄与することができることからDRAM素子の容量用酸化膜に应用展開をはかることも可能であろう。また、微小領域の磁場を敏感に検知することが可能であるから、たとえば微小磁石を一方に配置し、他方に本発明による磁気センサーを搭載すれば、開閉センサー (たとえば携帯電話の開閉センサー) としての応用も可能である。このように磁気メモリ用にとどまらず、広範な情報ネットワークの基本素子としての発明の応用が考えられる。

#### 【0036】

なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0037】

本発明の素子は、スピン保持力が制御された高性能の磁気センサーに適している。

#### 【図面の簡単な説明】

## 【0038】

【図1】トンネルジャンクション素子と上下強磁性電極の磁化特性の説明図である。

【図2】トンネルジャンクション素子の抵抗の外部磁場応答特性図である。

【図3】トンネルジャンクション素子と記憶媒体との関係を示す図である。

【図4】本発明にかかるトンネルジャンクション素子と従来のトンネルジャンクション素子との構造を比較した図である。

【図5】本発明にかかるトンネルジャンクション素子の構造の模式図である。

【図6】本発明の実施例を示すトンネルジャンクション素子の模式図である。

【図7】本発明の実施例を示すトンネルジャンクション素子の製造方法を示す図である。

【図8】本発明のトンネルジャンクション素子の強磁性電極LSMRO, LSMOの磁化の温度特性と磁化ヒステリシス曲線を示す図である。

【図9】本発明のトンネルジャンクション素子のスピン保持力の格子定数による制御特性図である。

## 【符号の説明】

## 【0039】

1, 11 下部金属

2  $A_{1-x} B_x M_{1-y} M'_y O_{3-\delta}$  型酸化物強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極

3  $A_{1-x} B_x M_{1-y} M'_y O_{3-\delta}$  型酸化物電氣的絶縁層

4  $A_{1-x} B_x M_{1-y'} M'_{y'} O_{3-\delta}$  ( $y \neq y'$ ) 型酸化物強磁性（フェリ磁性を含む）導電性電極

5, 15 上部金属

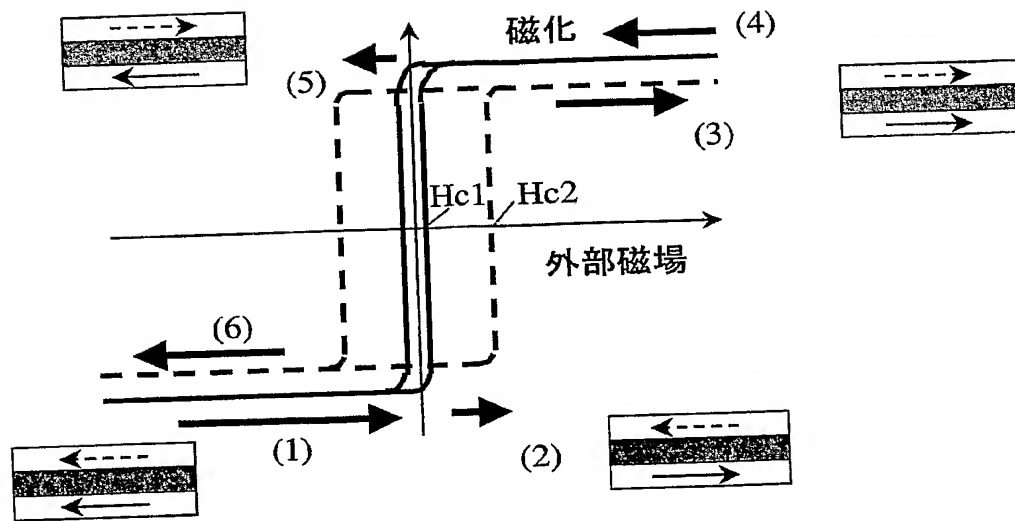
12 下部強磁性導電性電極の強磁性金属材料  $La_{0.6} Sr_{0.4} MnO_{3-\delta}$

13  $SrTiO_3$ （電氣的絶縁層）

14 上部強磁性導電性電極の強磁性金属材料  $La_{0.6} Sr_{0.4} Mn_{1-y} Ru_y O_{3-\delta}$

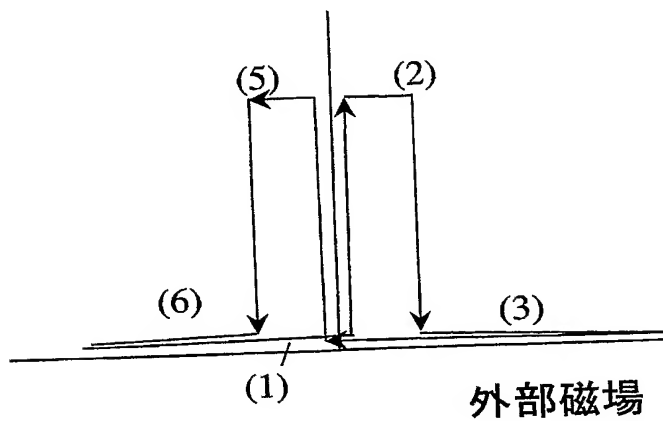
$\delta$

【書類名】 図面  
【図 1】

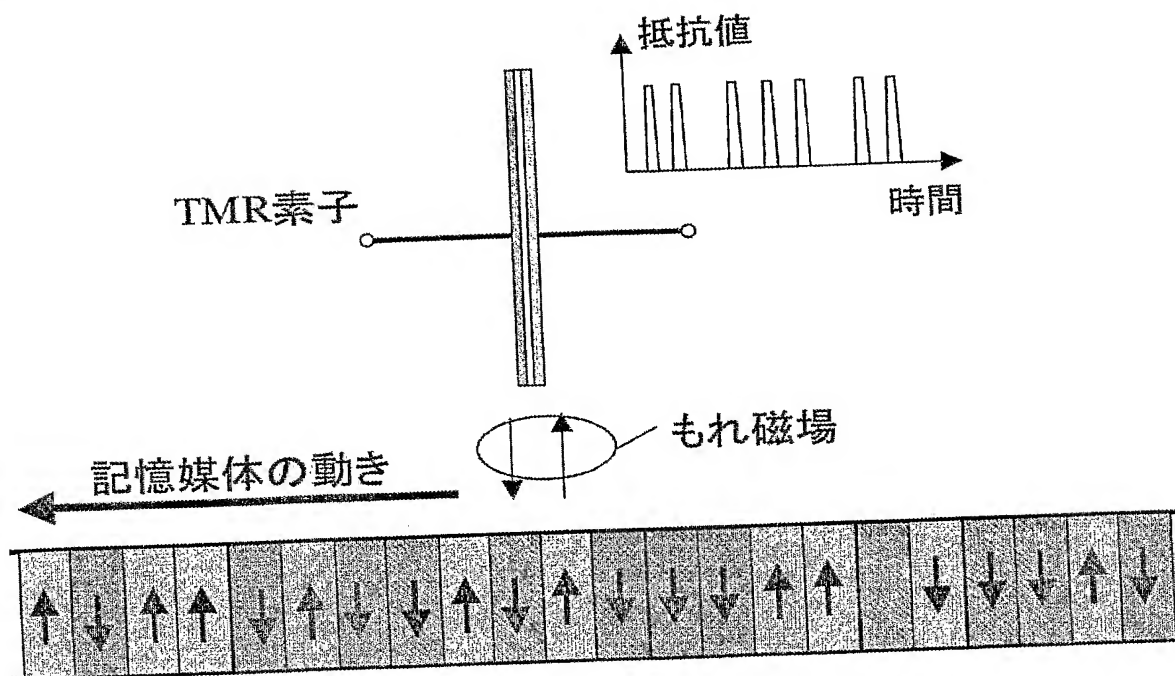


【図 2】

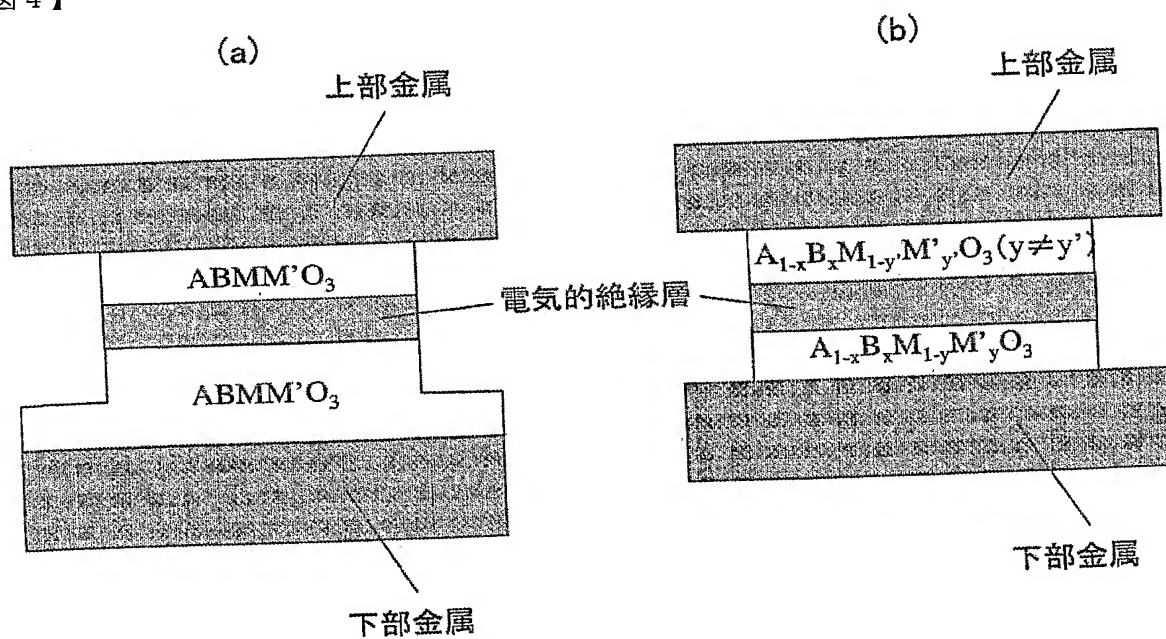
### ジャンクション抵抗



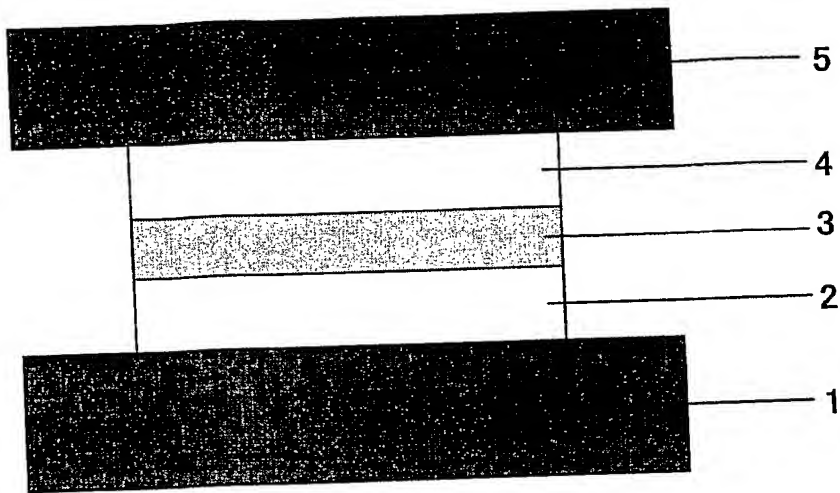
【図 3】



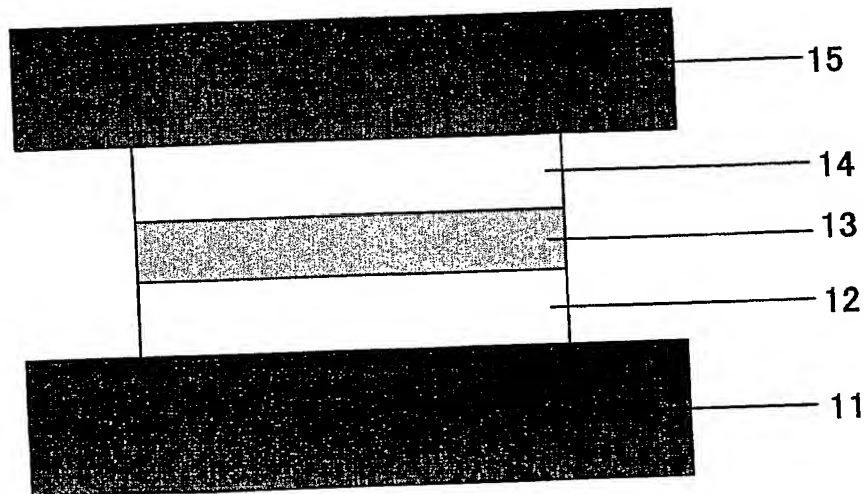
【図 4】



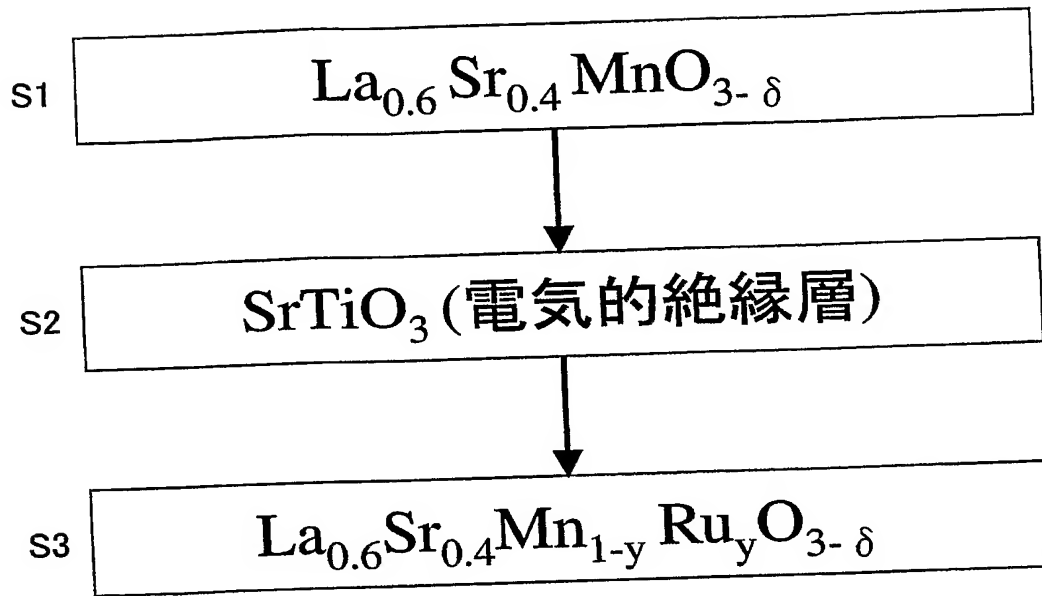
【図 5】



【図 6】

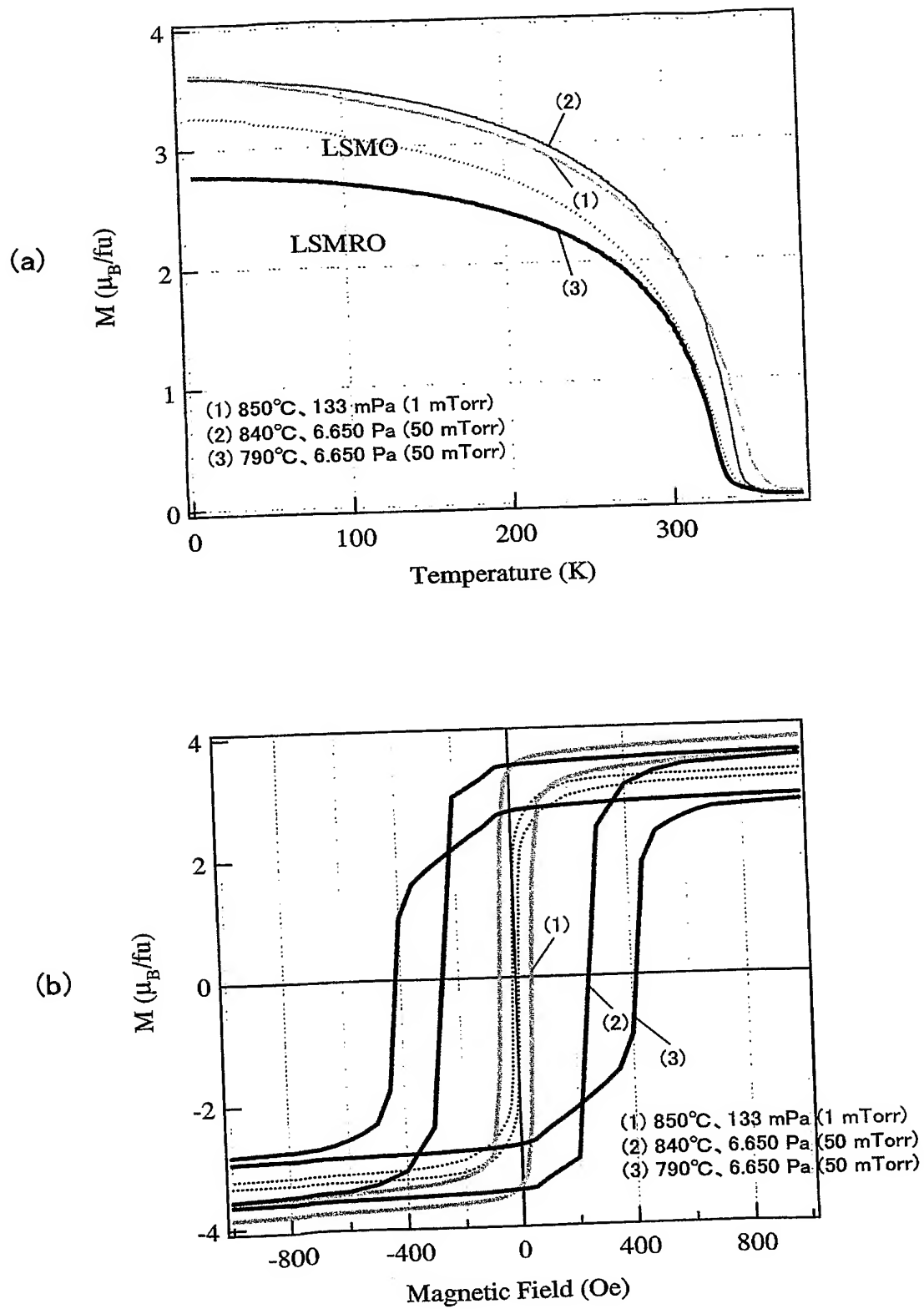


【図 7】

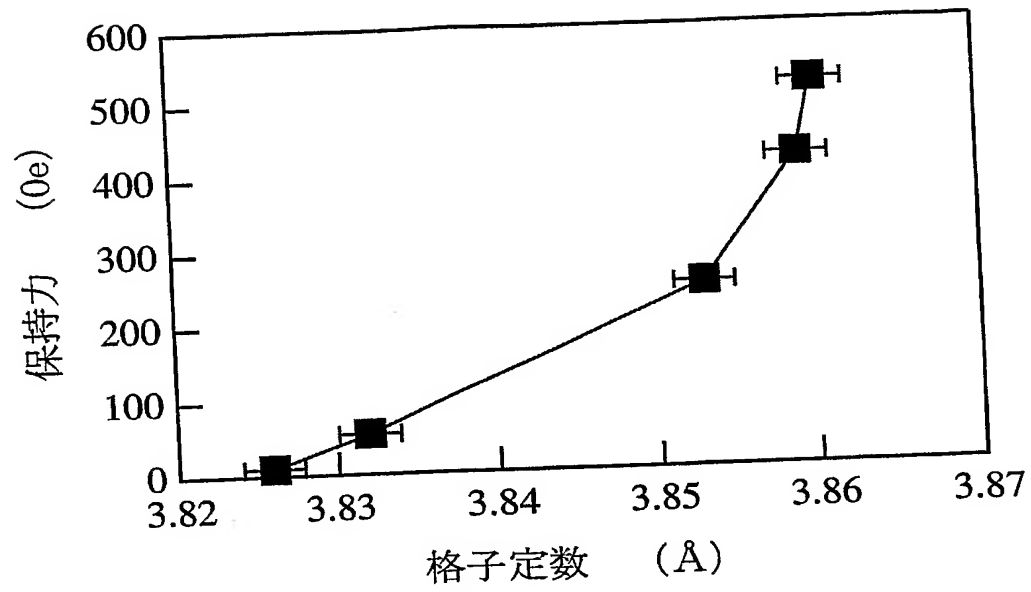




【図 8】



【図 9】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 スピン保持力を制御できるトンネルジャンクション素子を提供する。

【解決手段】 トンネルジャンクション素子において、 $\text{SrTiO}_3$ （電氣的絶縁層）13を強磁性（フェリ磁性を含む）金属材料として $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 電極12と $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ 電極14で挟むように構成した。

【選択図】 図6

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-062073
受付番号	50400367202
書類名	特許願
担当官	関 浩次 7475
作成日	平成 16 年 5 月 20 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	396020800
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団

## 【特許出願人】

【識別番号】	301021533
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1-3-1
【氏名又は名称】	独立行政法人産業技術総合研究所

## 【代理人】

【識別番号】	100089635
【住所又は居所】	東京都千代田区神田美土代町 1 1 番地 1 2 二チ ヨヒル
【氏名又は名称】	清水 守

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 04JST07  
【提出日】 平成16年 3月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2004- 62073  
【補正をする者】  
【識別番号】 301021533  
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所  
【代表者】 吉川 弘之  
【補正をする者】  
【識別番号】 503360115  
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
【代表者】 沖村 憲樹  
【代理人】  
【識別番号】 100089635  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 清水 守  
【電話番号】 03-3219-5691  
【発送番号】 027740  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 特許出願人  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【特許出願人】  
【識別番号】 301021533  
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所  
【代表者】 吉川 弘之  
【特許出願人】  
【識別番号】 503360115  
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
【代表者】 沖村 憲樹  
【手続補正2】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 提出物件の目録  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0315991  
【その他】 特許願において、特許出願人である独立行政法人科学技術振興機構の識別番号および包括委任状番号を誤記しました。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-062073
受付番号	50400490021
書類名	手続補正書
担当官	関 浩次 7475
作成日	平成 16 年 5 月 20 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【補正をする者】

## 【識別番号】

301021533

## 【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関 1-3-1

## 【氏名又は名称】

独立行政法人産業技術総合研究所

## 【補正をする者】

## 【識別番号】

503360115

## 【住所又は居所】

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

## 【氏名又は名称】

独立行政法人 科学技術振興機構

## 【代理人】

申請人

## 【識別番号】

100089635

## 【住所又は居所】

東京都千代田区神田美土代町 1 1 番地 1 2 ニチ  
ヨビル

## 【氏名又は名称】

清水 守

特願 2 0 0 4 - 0 6 2 0 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2 0 0 1 年 4 月 2 日  
新規登録  
東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1  
独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2004-062073

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1998年 2月24日

名称変更

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

科学技術振興事業団



特願 2 0 0 4 - 0 6 2 0 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 3 6 0 1 1 5 ]

- |          |                       |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日   |
| [変更理由]   | 新規登録                  |
| 住 所      | 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 |
| 氏 名      | 独立行政法人 科学技術振興機構       |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 4 年 4 月 1 日     |
| [変更理由]   | 名称変更                  |
| 住 所      | 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 |
| 氏 名      | 独立行政法人 科学技術振興機構       |